

## PRODUCTION OF RUBBER COMPOSITION

Patent Number: JP7138379  
Publication date: 1995-05-30  
Inventor(s): GOTOU HIDEKATSU; others: 03  
Applicant(s):: JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP7138379  
Application Number: JP19930309909 19931116  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08J3/24 ; C08J3/20 ; C08L9/00  
EC Classification:  
Equivalents:

---

### Abstract

---

**PURPOSE:** To provide a production process whereby energy necessary during rubber kneading can be reduced, the gelation during the course from kneading to extrusion can be prevented, and a rubber composition excellent in appearance and breaking properties can be obtained.

**CONSTITUTION:** This production process is the one which comprises step 1 of compounding a synthetic diene rubber or a synthetic ethylene/propylene rubber with a rubber chemical containing a filler or both a filler and a softener to produce a rubber composition and step 2 of kneading the rubber composition, a crosslinking agent and a vulcanization accelerator to produce a vulcanizable rubber composition, which process comprises adding 0.1-3 pts.wt., per 100 pts.wt. rubber, sulfur and/or 0.001-1 pt.wt. polysulfide compound which are different from the crosslinking agent and the vulcanization accelerator added in the step 2 in step 1 and kneading the resulting mixture.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-138379

(43) 公開日 平成7年(1995)5月30日

(51) IntCl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 3/24	CEQ A			
3/20	CEQ B			
C 0 8 L 9/00	KCU			

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-309909

(22) 出願日 平成5年(1993)11月16日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社  
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 後藤 秀且

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 長谷川 守

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 喜多 清訓

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 ゴムの混練加工時のエネルギーを削減し、かつ混練加工から押し出し成形加工に至る加工工程でのゲル化を防止し、外観、破壊特性が優れたゴム組成物を提供する。

【構成】 ジエン系合成ゴムまたはエチレン-プロピレン系合成ゴムに、第1工程で充填剤または充填剤と軟化剤を含むゴム薬品を配合し混練したゴム組成物を製造し、引き続き第2工程で架橋剤と加硫促進剤を混練して加硫用ゴム組成物を製造するに際し、第1工程で、第2工程で配合する架橋剤と加硫促進剤とは別に、ゴム100重量部に対して、硫黄0.1~3重量部および/またはポリスルフィド化合物0.001~1重量部を配合し混練することを特徴とするゴム組成物の製造方法。

**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** ジェン系合成ゴムおよびエチレン-プロピレン系合成ゴムから選ばれた少なくとも 1 種のゴムに、第 1 工程で充填剤または充填剤と軟化剤を含むゴム薬品を配合し混練したゴム組成物を製造し、引き続き第 2 工程で架橋剤と加硫促進剤を混練して加硫用ゴム組成物を製造するに際し、第 1 工程で、第 2 工程で配合する架橋剤と加硫促進剤とは別に、ゴム 100 重量部に対して、硫黄 0.1～3 重量部および／またはポリスルフィド化合物 0.001～1 重量部を配合し混練することを特徴とするゴム組成物の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【産業上の利用分野】** 本発明は、加工性と加硫物性の優れたゴム組成物に関し、更に詳しくは、混練り加工時の省エネルギー性に優れ、かつ加硫後のゴム組成物が、外観性能や破壊特性に優れたゴム組成物の製造方法に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** 合成ゴム製品は、多くの場合、原料ゴムとゴム薬品（カーボンブラック等の充填剤と加硫剤等を含む）とを、ロールやバンバリーミキサーを用いて混合混練し、これを金型に入れ、加硫（加熱と加圧）して製造される。ゴム製品の性能向上は、合成ゴムの種類を選び、さらにそのゴムを重合法に遡って改良することが行われている。また、ゴム薬品、特にカーボンブラック等の充填剤の種類や配合量を変化させて性能向上を図ることも多い。近年の自動車の小型化、高性能化に伴い、自動車に使用されるゴム部品、さらには、その原料としての加硫用ゴム組成物に要求される性能は、ますます厳しくなっている。この目的のために、カーボンブラックは、高ストラクチャーや小粒子径のものが用いられるようになった。

**【0003】**

**【発明が解決しようとする課題】** 前記のようなカーボンブラックの高級化に加え、経済性、生産性の改善のために、カーボンブラックをゴムに高い割合で配合したり、また、生産性向上の目的から、ゴム組成物製造時の混合混練り機の容量に対する高充填化が要求されるようになった。この結果、混練中のゴム組成物に対して圧力やせん断速度が大きくなり、機械的なひずみ速度が増加し、また、ひずみ時間の履歴が増加した。このためゴム組成物製造時のゲル化が、従来よりも低い加工温度から起こり、ゴム組成物の性能が低下する問題が生じた。

**【0004】** ゴム組成物の製造工程でのゲル化による性能低下を防止するために、酸化防止剤や耐熱劣化防止剤をゴム組成物に配合する方法が知られている。しかし、かかるカーボンブラックの構造や種類、使用方法の変化による新しいタイプのゲル化の問題に対して、従来の酸化劣化防止を目的とした酸化防止剤、耐熱劣化防止剤の

添加では、ゲル化の抑止は困難であった。本発明の目的は、ゴム組成物の製造における混合混練り機の運転条件を変更することなく、また酸化防止剤、耐熱劣化防止剤の添加量を増量することなく加工時のゲル化を防止することにある。また、本発明は、混合混練り加工時の省エネルギー性に優れ、かつ加硫後のゴムの外観性能や破壊特性に優れたゴム組成物の製造方法を提供するものである。本発明者らは、ゴム組成物の製造時のゲル化を防止し、外観性能の悪化を防ぐ目的で鋭意研究した結果、ゴム組成物の製造時に生成するゲルが酸化や熱劣化以外の原因に起因することを見だし、さらにその解決策を発明したものである。

**【0005】**

**【課題を解決するための手段】** 本発明は、ジェン系合成ゴムおよびエチレン-プロピレン系合成ゴムから選ばれた少なくとも 1 種のゴムに、第 1 工程で充填剤または充填剤と軟化剤を含むゴム薬品を配合し混練したゴム組成物を製造し、引き続き第 2 工程で架橋剤と加硫促進剤を混練して加硫用ゴム組成物を製造するに際し、第 1 工程で、第 2 工程で配合する架橋剤と加硫促進剤とは別に、ゴム 100 重量部に対して、硫黄 0.1～3 重量部および／またはポリスルフィド化合物 0.001～1 重量部を配合し混練することを特徴とするゴム組成物の製造方法を提供する。

**【0006】** 本発明で用いる合成ゴムは、ジェン系合成ゴムまたはエチレン-プロピレン系合成ゴムから選ばれた少なくとも 1 種のゴムである。ジェン系合成ゴムとしては、ポリイソプレンゴム、ポリブタジェンゴム、スチレン-ブタジェンゴム、アクリロニトリル-ブタジェンゴムおよびポリクロロブレンゴムなどが挙げられる。エチレン-プロピレン系合成ゴムとしては、エチレン-プロピレン共重合ゴムと、エチレン-プロピレン-ジェン共重合ゴムがある。これらの中、主に硬化劣化型ゴムで本発明の効果を発揮する。特に、架橋反応を容易にするために第 3 成分のジェンモノマーによって不飽和結合が付加されるエチレン-プロピレン-ジェン共重合ゴムに対する効果が大きい。

**【0007】** 本発明の第 1 工程における硫黄および／またはポリスルフィド化合物は、第 1 工程における混練中に生じるラジカルを捕獲するものである。このため本発明においては、これらをラジカル捕獲剤という。本発明の第 1 工程における硫黄の配合割合は、ゴム 100 重量部に対し、0.001～3 重量部であるが、好ましくは 0.002～2 重量部である。0.001 重量部未満では、ゲル防止効果が減少し、3 重量部を越えると架橋反応によるゴム（a）の高分子量化がはじまる。ポリスルフィド化合物の配合割合は、ゴム 100 重量部に対し、0.001～1 重量部であるが、好ましくは 0.002～0.5 重量部である。0.001 重量部未満では、ゲル防止効果が減少し、1 重量部を越えると架橋反応によ

るゴムのゲル化（高分子量化）がはじまる。

【0008】本発明で用いる硫黄は、ゴム工業界で加硫剤あるいは架橋剤として広く用いられている粉末硫黄、表面処理硫黄、不溶性硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄等である。ポリスルフィド化合物としては、同じように加硫促進剤などに広く用いられているジベンゾチアジルスルフィド、2-（4-モルフォリノジチオ）ベンゾチアゾール、ジアリルスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド、2, 2'-ベンザミドジフェニルスルフィド、テトラメチルチウラムスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィドなどが挙げられる。本発明の第1工程にて、硫黄とポリスルフィド化合物をゴムに配合混練するには、硫黄とポリスルフィド化合物とを両方配合してもよいが、配合量により架橋反応が生じる場合があるので、どちらか一方であるのが好ましい。

【0009】ゴムに対する充填剤の、さらには軟化剤の種類と配合割合は、特に限定されるものではないが、充填剤としてカーボンブラックを用いるゴム組成物の製造に好適である。カーボンブラックは、高ストラクチャーおよび／または小粒子径のものほど効果が大きい。さらにゴムに対する充填剤の配合割合が高いほどラジカル捕獲目的での硫黄、ポリスルフィド化合物によるゲル化防止の効果は大きい。本発明のゴム組成物の製造の第1工程における、ゴム（a）、充填剤（b）、軟化剤

（c）、ラジカル捕獲剤（d）の混合順序は、例えば、（1）（a）、（b）混合後（c）、（d）を添加する、（2）（a）を素練り後、（d）を混合しさらに（b）、（c）を添加する、（3）（a）を素練り後、（b）、（c）、（d）を添加する、（4）（a）、（b）、（c）、（d）をほぼ同時に投入して混練する、（5）（a）、（b）、（c）をほぼ同時に投入し、混合混練の途中で（d）を添加する、等がある。これらの中、（1）～（4）が好ましい混合順序である。なお、酸化亜鉛やステアリン酸等の架橋助剤の添加時期は第1工程の中であれば特に限定されず、適宜添加混練することができる。

【0010】ラジカル捕獲剤をゴムに混合する時期は、好ましくは、ゴムの素練り、またはゴムへの充填剤の混合分散開始後60秒以内である。60秒を越えるとゲル化阻止の効果が十分でない場合がある。混合温度は50～200℃、好ましくは90～150℃である。

【0011】本発明の製造方法においては、得られるゴム組成物の性能に応じて上記（a）～（d）成分以外の各種のゴム薬品や配合剤を配合することができる。配合剤の例としては、ゴム工業で一般的に用いられる加工助剤、発泡剤架橋助剤などが挙げられる。また架橋剤、加硫促進剤として硫黄、ポリスルフィド化合物を充填剤の混合混練を終えた後に配合することにより、通常に加硫ゴム組成物を得ることができる。本発明のゴム組成物

は、第2工程において加硫剤または架橋剤を混合混練するが、これらは硫黄加硫に限定されるものではなく、過酸化物架橋の場合を含むものである。

#### 【0012】

【実施例】以下に、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下の実施例と比較例における部数は、ゴム100重量部に対する重量部である。また、ゴム組成物の測定は、次のようにして行った。

【0013】1）ユニットワーク：混合混練機（ミクストロンBB-2、神戸製鋼社製）により、回転数80rpm、温度130℃にて200秒間の配合ゴム組成物の混合混練（第1工程）に要する仕事量として測定した。

2）ゲル量：試料として上記1）で得られた配合ゴム組成物 0.5gを用い、これをトルエン100mlに溶解させた後遠心分離し、固形分（不溶分）中に含まれるゴム成分の量を求め、試料中のゴム成分に対する100分率で測定した。

【0014】3）ゲル化時間：上記1）で得られた配合ゴム組成物を応力緩和測定装置（日本合成ゴム（株）製、JSR-エラストグラフ、特公平5-25059号参照）により、50℃、せん断ひずみ速度20毎秒にてトルクの上昇開始時間として測定した。

4）引張伸びと引張強度：上記1）で得られたゴム組成物に対し、表1に示す割合の架橋剤、加硫促進剤をロールミルで配合（第2工程）し、JIS-K6301に規定されている測定法に従って測定した。

5）外観性能（表面肌）：上記1）で得られた配合ゴム組成物を上記3）の方法により、400秒のせん断ひずみ後の表面の肌として観察した。

#### 【0015】実施例1～7

ゴムとしてエチレンプロピレンゴム（日本合成ゴム社製、EP801E）100重量部を用い、その他表1の第1工程に示す割合の充填剤、軟化剤、架橋助剤およびラジカル捕獲剤（粉末硫黄）を、混合混練機（ミクストロンBB-2、神戸製鋼社製）に入れ、回転数80rpm、温度130℃にて200秒間混合混練し、第1工程のゴム組成物を製造した。さらに、得られた組成物に対し、表1の第2工程に示す割合の架橋剤と加硫促進剤をロールミルで配合した（第2工程）。さらに、170℃にて15分プレス加硫を施した試料を、引張強度と伸びの測定に用いた。評価結果を表1に示す。

#### 【0016】比較例1

第1工程でラジカル捕獲剤および酸化防止剤を添加しないこと、第2工程で表2に示す架橋剤と加硫剤を使用したこと以外は、実施例1と同様に実験した。評価結果を表2に示す。

#### 【0017】比較例2～3

ラジカル捕獲剤の代わりに表1に示す量と種類の酸化防

止剤を用いた以外は比較例 1 と同様に実験した。評価結果を表 2 に示す。

【0018】比較例 4

ラジカル開始剤の硫黄を、混合混練り開始 100 秒経過後に投入した以外は、実施例 2 と同様に実験した。評価結果を表 2 に示す。

【0019】表 1、表 2 に示す結果から、実施例 1～7 の製造方法により得られたいずれのゴム組成物も、混練り加工時のユニットワークが小さく省エネルギーに優れ、また、生成するゲル量が少なく、ゴム組成物本来の性能を十分に発揮していることがわかる。また、ゲル化時間が長いことから、外観性能も優れ、加硫ゴムの引張り伸びが大きくなっており、ゴム組成物本来の性能を十

分に発揮していることが判る。実施例 2 と比較例 4 の対比から、ラジカル捕獲目的での硫黄の混合は、充填剤と同時に投入した実施例 2 の方が、ゲル防止効果が優れていることが判る。比較例 2、3 は、代表的な酸化防止剤についての結果を示すが、実施例 1～7 の対比でゲル発生の抑止効果が小さいことが判る。

【0020】

【発明の効果】本発明のゴム組成物の製造方法は、ゴム組成物製造時の混練り加工エネルギーが小さく、さらにまた、本発明の方法によるゴム組成物は、加硫物の外観性能と破壊特性が優れている。

【0021】

【表 1】

1 4のラジカル捕獲剤は、硫黄  
2 5のラジカル捕獲剤は、ジブチルチウラムジスルフィド  
3 6のラジカル捕獲剤は、ジペンチルチウラムジスルフィド  
4 7のラジカル捕獲剤は、テトラメチルチウラムジスルフィド

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
第 1 工 程	ゴ ム (ゴ ム 成 分)	100	100	100	100
	(充 填 剤)				
	F E Fカーボン	50	50	50	50
	S R Fカーボン	50	50	50	50
	重質炭化カルシウム	10	10	10	10
	(軟 化 剤)				
	パラフィンオイル (オイル成分)	90	90	90	90
	(架 橋 助 剤)				
	酸化亜鉛	9	9	9	9
	ステアリン酸	3	3	3	3
(ラジカル捕獲剤)		0	0	0	0.02
(酸化防止剤)		0	0.5	0.5	0
第 2 工 程	(架 橋 剤)				
	硫 黄	1	1	1	0.98
	(加硫促進剤)				
	ジベンゾチアゾルスルフィド	1	1	1	1
	テトラメチルチウラムジスルフィド	0.75	0.75	0.75	0.75
	ジタウロ- $\alpha$ -ブチルジチオカルバマート	0.75	0.75	0.75	0.75
	ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド	0.75	0.75	0.75	0.75
ユニットワーク (MJ/M <sup>3</sup> )		810	805	809	800
ゲ ル (%)		49	48	47	45
ゲル化時間 (秒)		310	320	315	330
引張り伸び (%)		210	220	210	220
引張り強さ (MPa)		11	11	10	11
外 観 性 能 (表面肌)		不可	不可	不可	不可

比較例 2 の酸化防止剤は、2-メルカプトベンゾイミダゾール

比較例 3 の酸化防止剤は、2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)

比較例 4 のラジカル捕獲剤は、硫黄

フロントページの続き

(72)発明者 梅田 逸樹  
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内